

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-361531**

(43)Date of publication of application : **15.12.1992**

(51)Int.Cl.

H01L 21/31  
C23C 16/48  
C23C 16/50  
H01L 21/316  
H01L 21/318  
H01L 27/04  
// H01L 21/205

(21)Application number : **03-137719**

(71)Applicant : **FUJITSU LTD**

(22)Date of filing : **10.06.1991**

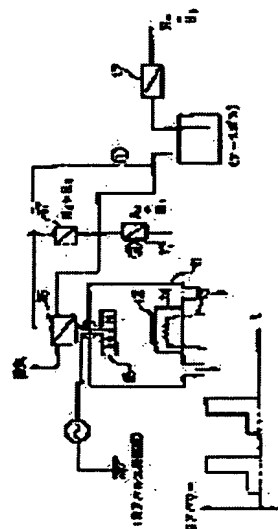
(72)Inventor : **KATO TAKASHI**

## (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To make membrane minute for increasing the coverage by a method wherein a source gas is adsorbed on a substrate; feeble RF power is introduced to eliminate any surplus elements from the source gas, and move intense RF power is introduced to form a compound film.

**CONSTITUTION:** In order to further form an Al film in a sputtering chamber after formation of a TiN film on a specimen, tetraisoprobaukite is fed-in as a source gas (a) through a four way valve 16. Next, an inert gas and H<sub>2</sub> gas are replaced with each other to be led-in at two stages while discharging RF power (d) not exceeding 10W for 0.5sec. Furthermore, the RF power is boosted up to 100W for nitritization in the atmosphere whereto N<sub>2</sub> gas and H<sub>2</sub> gas are added for 0.5sec. Through these procedures, the interelement coupling can be reinforced thereby making the membrane minute.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-361531

(43) 公開日 平成4年(1992)12月15日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/31	C	8518-4M		
C 2 3 C 16/48		7325-4K		
16/50		7325-4K		
H 0 1 L 21/316	X	8518-4M		
21/318	B	8518-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-137719

(22) 出願日 平成3年(1991)6月10日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 加藤 隆

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

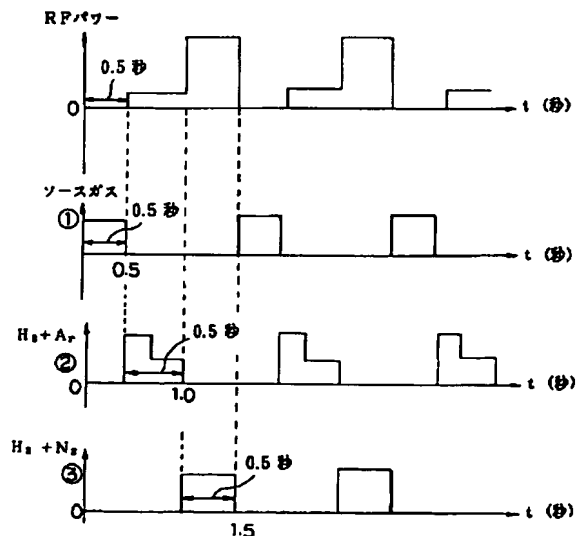
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、半導体装置の製造方法に関し、元素間の結合が強固で緻密な膜質にすることができ、しかもカバレッジに優れた化合物膜を形成することができる半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 ソースガスを間欠的に導入してレイヤー毎に化合物を成長させるか、あるいはソースガスを連続的に供給している状態でプラズマ、光、熱のエネルギーを間欠的に導入して化合物を成長させる工程を有する半導体装置の製造方法において、ソースガスを基板に吸着させる工程と、次いで、第一の弱エネルギーを導入してソースガスから余分な元素を少なくとも一部取り除いて該基板に化学吸着させる工程と、次いで、該第1の弱エネルギーよりも強い第二の強エネルギーを導入しながら所望の化合物成分ガス雰囲気中で化学反応させて化合物膜を形成する工程とを含み、上記三段階の工程を交互に繰り返すように構成する。

本発明の一実施例に則したRFパワーと  
ガスの供給方法を説明する図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ソースガスを間欠的に導入してレイヤー毎に化合物を成長させるか、あるいはソースガスを連続的に供給している状態でプラズマ、光、熱のエネルギーを間欠的に導入して化合物を成長させる工程を有する半導体装置の製造方法において、ソースガスを基板に吸着させる工程と、次いで、第一の弱エネルギーを導入してソースガスから余分な元素を少なくとも一部取り除いて該基板に化学吸着させる工程と、次いで、該第1の弱エネルギーよりも強い第二の強エネルギーを導入しながら所望の化合物成分ガス雰囲気中で化学反応させて化合物膜を形成する工程とを含み、上記三段階の工程を交互に繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 少なくとも炭素を含むソースガスを使用する際、第一の弱エネルギーを加えてソースガスから余分な元素を取り除いて基板に化学吸着させる工程で、不活性ガスの主たるガスに加えて微量の酸素、水分及びOH基の内少なくとも1種を導入することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体装置の製造方法に係り、特に不純物の少ない元素間の結合が強固で緻密な膜質の化合物膜を形成することができる半導体装置の製造方法に関する。近時、 $Ta_2O_5$ 等のDRAMキャパシター材料においては、元素間の結合が強固で緻密な膜質にすることができる半導体装置の製造方法が要求されている。

## 【0002】

【従来の技術】 DRAMのキャパシター材料として $Ta_2O_5$ が注目されている。段差形状を有するキャパシターに適合するようにCVD法で形成されているが塩化物、有機ソースを用い、酸素や窒素酸化物ガスで酸化する熱またはプラズマ（連続プラズマあるいはパルスプラズマ）CVD法等が検討されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した従来の熱またはプラズマCVD法では、連続的にソースガスが供給されるため、表面だけでなく気相反応を伴った化合物膜が形成されてしまい、このため、炭素、塩素等の不純物が膜中に取り込まれるだけでなく、化学量論的な組成を得ることも難しかった。

【0004】 また、カバレッジに関しても微細化が進につれて問題になっており、従来の熱またはプラズマCVD法では限界が見えてきており、バリメタの窒化チタンに関しても薄くて強固な化合物膜との要求が強いのに対して、結合が不完全な化合物膜又は不純物の多い化合物膜しか形成することができなかった。一方、ソースガス・ラジカルと反応ガスを交互に供給して成膜するデジタルCVD法の提案が以前からなされており、このデジタ

ルCVD法では、熱またはプラズマCVD法による場合よりもある程度カバレッジを改善することができるもののポーラスな化合物膜しか形成することができず、緻密な膜質を得ることができなかった。

【0005】 そこで本発明は、元素間の結合が強固で緻密な膜質にすることができ、しかもカバレッジに優れた化合物膜を形成することができる半導体装置の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明による半導体装置の製造方法は上記目的達成のため、ソースガスを間欠的に導入してレイヤー毎に化合物を成長させるか、あるいはソースガスを連続的に供給している状態でプラズマ、光、熱のエネルギーを間欠的に導入して化合物を成長させる工程を有する半導体装置の製造方法において、ソースガスを基板に吸着させる工程と、次いで、第一の弱エネルギーを導入してソースガスから余分な元素を少なくとも一部取り除いて該基板に化学吸着させる工程と、次いで、該第1の弱エネルギーよりも強い第二の強エネルギーを導入しながら所望の化合物成分ガス雰囲気中で化学反応させて化合物膜を形成する工程とを含み、上記三段階の工程を交互に繰り返すものである。

【0007】 本発明においては、少なくとも炭素を含むソースガスを使用する際、第一の弱エネルギーを加えてソースガスから余分な元素を取り除いて基板に化学吸着させる工程で、不活性ガスの主たるガスに加えて微量の酸素、水分及びOH基の内少なくとも1種を導入してもよく、この場合、C（カーボン）を効率よく取り除くことができ、リーク電流を小さくすることもできる等膜質を向上させることができ好ましい。

【0008】 本発明においては、ソースガスを連続的に導入する場合であっても、不連続的に導入する場合であってもよい。不連続の場合は実施例で後述するが、連続的に導入する際はRFパワーを3段階で適宜調整するようにすればよい。

## 【0009】

【作用】 CVDにおけるソースガスは、成膜元素とハロゲン、有機物等の化合物であることが多く、成長時に発生する副生成物等が生じることから連続成長では完全に不純物の取り込みをなくすることはできない。そこで、成膜を一層毎に行うデジタルCVD法が不純物の取り込みの少ない膜を形成することができる成膜方法であると考えられている。

【0010】 しかしながら上記したように、ポーラスな膜質を緻密な膜質になるように改善しなければならない。このため、ラジカルの発生又は反応ガスの励起をウェーハから離れた場所で行われていた従来法とは違って、ウェーハ上でプラズマ励起する方法を取ったところ、不純物の非常に少ない緻密な膜を形成することができた。更にソースガスを吸着するだけでなく基板に化学

3

結合するようにするため、ソースガスが全て分解してしまわない程度のエネルギーで吸着ソースガスを励起させ、この状態で基板に化学吸着させた。そして、反応性ガスを導入してウェーハをプラズマに曝した状態で化合物膜を形成するようにした。

【0011】このように、本発明では、まずプラズマを発生させない状態でソースガスを基板にガス吸着させる。次いで、第1のプラズマエネルギーを加えてソースガスから余分な元素（炭素、水素、塩素等）を取り除いて基板に化学吸着させる。この時、分解され低分子化されて膜質が緻密化される。そして、第1のプラズマエネルギーよりも強い第2のプラズマエネルギーを加えながら所望の化合物成分ガス雰囲気中に曝して化学反応させて化合物膜を形成する。この時、化学反応によって元素間の結合が強固になり、しかも緻密な膜質の化合物膜が形成される。

【0012】

【実施例】以下、本発明を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の一実施例に則した半導体製造装置の構成を示す図である。図1において、1はウェーハを搬送するための搬送室であり、この搬送室1を介してロードロック室2、RTAまたはECR処理するための前処理室3、前処理された試料にTiN等をCVD成膜するためのCVD室4及びAl等をスパッタ成膜するためのスパッタ室5が配置されている。

【0013】次に、図2は本発明の一実施例に則した枚葉式の平行平板型RFプラズマCVD装置（CVD室4に相当する）の構成を示す概略図である。図2において、11はチャンバーであり、このチャンバー11内にはウェーハ12が載置され、ヒーター13が内蔵されたサセプタ14が配置されており、このサセプタ14に対抗するように設けられたシャワー15等が配置されている下部より排気される。16はチャンバー11上に設けられた四方弁であり、17はマスフローコントローラーである。

【0014】次に、その製造方法について説明する。ここでは、図1に示す製造装置を用い、前処理室3で試料をRTAまたはECRエッチングで前処理し、次いで、前処理した試料をCVD室4でTiN膜を成膜した後、更にスパッタ室5でAl膜を成膜する場合である。以下では、本発明の成膜処理を具体的に説明する。

【0015】図2に示す枚葉式の平行平板型RFプラズマCVD装置を用い、パルス上にRFパワーを印加するとともに、ソースガスとしてテトライソプロポオキシサイド（アミド系、四塩化チタン等でもよい）を四方弁16によりシャワーを介してチャンバー11内にパルスの導入する。この場合、ソースガスが排気に切り換えられると同時にH<sub>2</sub>ガスと不活性ガスのArガスがチャンバー11内に導入される。プロセスの流れは図3に示すように三段階に分けられる。

【0016】具体的にはまず、温度が55℃のシリンダ内

4

でソースガスをバブリングし、チャンバー11に四方弁16を通してソースガスを20sccm、0.5秒間、0.1Torrで導入する。次いで、ガスをAr等（He等でもよい）の不活性ガスとH<sub>2</sub>ガスに切り換えて二段階で導入するとともに、この時10W以下のRFパワーを0.5秒間放電する。更に0.5秒間N<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスを添加した雰囲気中でRFパワーを100Wに増加して窒化する。

【0017】このように、ソースガスを導入して吸着させる工程と、H<sub>2</sub>ガスとArガスを導入して膜質を緻密化させる工程と、N<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスを導入して窒化させる工程の3工程を1サイクルとし、即ち1.5秒サイクルでレイヤー毎に化合物膜を成長させる。この時、成長レートは100Å/分程度となる。そして、この後、Alを堆積するのであるが、図1に示す如く真空を破らずにスパッタチャンバーに移して連続的に成膜を行う。これによりコンタクト抵抗が少なくAl配線の信頼性を向上させることができる。

【0018】このように、本実施例では、まずプラズマを発生させない状態でソースガスを基板にガス吸着させ、次いで、プラズマエネルギーとH<sub>2</sub>ガス+Arガスを加えてソースガスから余分な元素、炭素、水素等を取り除いて基板に化学吸着させているため、ソースガスが分解され低分子化されて膜質を緻密化することができる。そして、上記プラズマエネルギーよりも強いプラズマエネルギーを加えながら所望の化合物成分ガスとしてN<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガス（H<sub>2</sub>ガスによってより窒化が促進される）雰囲気中に曝し化学反応させて化合物膜を形成しているため、化学反応によって元素間の結合を強固にすることができる。

【0019】従って、元素間の結合が強固で緻密な膜質の化合物を形成することができる。そして、TiNのバリア性を格段に強くすることができ、50nmの膜厚でもAlに対してのバリアとなるだけでなくAl配線自身の信頼性も向上させることができる。この結果0.3μm以下のコンタクトホールを実現することができ、信頼性の高い大規模集積回路を形成することができる。

【0020】なお、上記実施例では、H<sub>2</sub>ガスとArガスを導入してソースガス成分を分解し低分子化するために導入しているが、H<sub>2</sub>ガス単独を導入する場合であってもよく、十分効果を得ることができる。次に、本発明においては、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を形成する場合にも好ましく適用させることができる。以下、具体的に説明する。

【0021】テトラメトキシタンタル（テトラエトキシタンタル、五塩化タンタル等でもよい）のソースガスを用い、図2に示した装置により成膜する。三段階に分けられる工程の二、三段階に酸素、水分、OHを含むガスを導入する。二段階では、この酸素、水分、OHの量を微量にして、C、H元素の低減をして膜質を緻密化し、三段階での酸化ではこれらのガス量を増やして酸化を完全なものとする。なお、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を形成始める直前に

5

(ソースガスを供給前に)、基板表面をこれらのガスで酸化して $\text{SiO}_2$ などを形成すれば $\text{Ta}_2\text{O}_5$ と反応するシリコンなどの基板材料上にも $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等の酸化膜を高耐圧、高容量の性能を保ったまま形成することができる。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、元素間の結合が強固で緻密な膜質にすることができ、カバレッジに優れた化合物膜を形成することができるという効果がある。バリア膜のバリア性が向上したキャパシタの耐容量が向上するので、集積度を上げることが出来る。

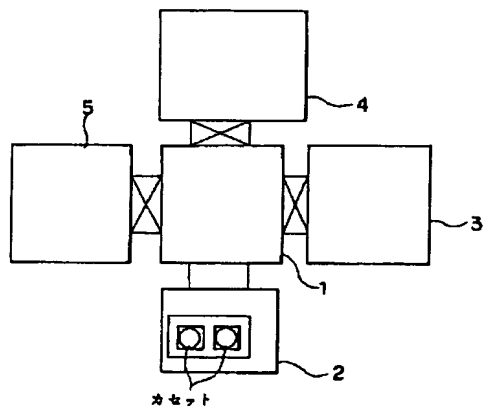
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に則した半導体製造装置の構成を示す概略図である。

【図2】本発明の一実施例に則した枚葉式の平行平板型RF CVD装置の構成を示す概略図である。

【図1】

本発明の一実施例に則した半導体製造装置の構成を示す概略図



6

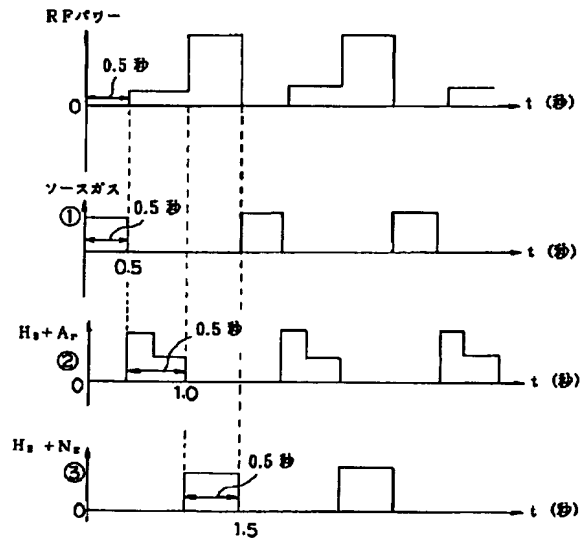
【図3】本発明の一実施例に則したRFパワーとガスの供給方法を説明する図である。

【符号の説明】

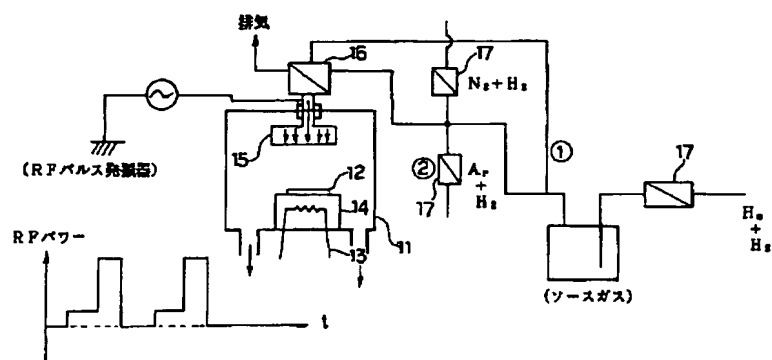
- 1 搬送室
- 2 ロードロック室
- 3 前処理室
- 4 CVD室
- 5 スパッタ室
- 11 チャンバー
- 12 ウェーハ
- 13 ヒーター
- 14 サセプタ
- 15 シャワー
- 16 四方弁
- 17 マスフローコントローラー

【図3】

本発明の一実施例に則したRFパワーとガスの供給方法を説明する図



本発明の一実施例に則した枝葉式の平行平板型RF  
CVD装置の構成を示す概略図



(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

FI

### 技術表示箇所

// H 0 1 L 21/205

C 8427-4M

7739-4M